

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  A61K 7/027, 7/48	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/17232  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. April 1998 (30.04.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/02401  (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Oktober 1997 (17.10.97)	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 43 237.5 19. Oktober 1996 (19.10.96) DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BEIERS-DORF AG [DE/DE]; Unnastraße 48, D-20245 Hamburg (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): DIEC, Khiet, Hien [DE/DE]; Holsteiner Chaussee 26, D-22523 Hamburg (DE). KLIER, Manfred [DE/DE]; Emil-Specht-Allee 11, D-21521 Aumühle (DE). SCHREIBER, Jörg [DE/DE]; Erlenkamp 20, D-22087 Hamburg (DE). WOLF, Florian [DE/DE]; Husumer Strasse 2, D-20251 Hamburg (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).		

(54) Title: COSMETIC AND SKIN CARE STICKS WITH HIGH WATER CONTENTS

(54) Bezeichnung: KOSMETISCHE UND DERMATOLOGISCHE STIFTE MIT HOHEM WASSERGEHALT

## (57) Abstract

The present invention pertains to lipsticks, anti-acne sticks, sunsticks and eyeshadow sticks with high water contents, characterized in that they have a) a lipid phase comprising a1) at least an oily component, a2) at least one paraffin component, a3) possibly other ingredients soluble and dispersible in the lipidic phase, b) an aqueous phase containing b1) 30 to 85 w-t % of water in relation to the stick mass as well as b2), if need be, water-soluble or water-dispersible ingredients, c) at least one or more active agents chosen from among the active ingredients used in lipsticks, anti-acne sticks, sunsticks and eyeshadow sticks, d) a w/o emulsion agent or a mixture of w/o emulsion agents, e) if need be, one or more stabilizers selected from among the group of ingredients having the general structure A-B-A', where A and A' represent various organic hydrophobic residues and B an hydrophilic group, and f), if need be, other surface-active agents as emulsifying co-agents, as well as, if need be, stabilizers and other common cosmetic and/or pharmaceutical auxiliary agents which may be either active and/or addition agents.

## (57) Zusammenfassung

Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte mit hohem Wassergehalt dadurch gekennzeichnet, daß sie (a) eine Fettschicht, welche (a1) mindestens eine Ölkomponeute, (a2) mindestens eine Wachskomponente, (a3) gegebenenfalls weitere in der Fettschicht lösliche oder dispergierbare Substanzen umfaßt, (b) eine Wasserphase, welche (b1) 30 bis 85 Gew.-% Wasser bezogen auf das Gesamtgewicht der Stiftfüllgutmasse sowie (b2) gewünschtenfalls in Wasser lösliche oder dispergierbare Substanzen umfaßt, (c) mindestens einen Wirkstoff oder mehrere gewählt aus der für Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte bekannten Wirkstoffe, (d) einen W/O-Emulgator oder ein Gemisch aus mehreren W/O-Emulgatoren, (e) einen oder mehrere Stabilisatoren, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Struktur A-B-A', wobei A und A' gleiche oder verschiedene hydrophobe organische Reste darstellen und B eine hydrophile Gruppe bedeutet, (f) gewünschtenfalls weitere grenzflächenaktive Substanzen als Co-Emulgatoren enthalten, ferner gewünschtenfalls Stabilisatoren und weitere übliche kosmetische und/oder pharmazeutische Hilfs-, Wirk- und/oder Zusatzstoffe.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Beschreibung

### Kosmetische und dermatologische Stifte mit hohem Wassergehalt

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Stifte, welche sich durch einen hohen Wassergehalt auszeichnen, und welche als vorteilhafte Ausführungsformen W/O-Emulsionen darstellen können. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Lippenstifte, bevorzugt Lippenpflegestifte, aber auch dekorative Lippenstifte, ferner Stiftformulierungen welche beispielsweise zur Verwendung gegen Akne geeignet sind. Als weitere vorteilhafte Ausführungsformen betrifft die vorliegende Erfindung Sonnenschutzstifte, Lidschattenstifte und vergleichbare Produkte.

Technisch betrachtet, sind die meisten Stiftformulierungen wasserfreie Fettmischungen aus festen oder halbfesten Wachsen und flüssigen Ölen, wobei die hochgereinigten Paraffinöle und -wachse die Lippenstiftgrundmasse darstellen. Auch wasserhaltige Zubereitungen sind bekannt, welche gelegentlich auch in Form von W/O-Emulsionen vorliegen.

Nach dem idealen Anforderungsprofil sollen sich kosmetische oder pharmazeutische Stifte glatt und ohne großen Reibungswiderstand auftragen lassen. Darüber hinaus muß eine solche Formulierung auch noch die Anforderungen erfüllen, daß der betreffende Stift bruchfest und temperaturbeständig sein muß und die Formulierung nicht ausölen darf.

Ein Lippenstift im besonderen soll schon bei leichtem Andruck einen nicht schmierigen, stumpfen oder klebrigen, aber dennoch gut haftenden Fettfilm an die Lippen abgeben. Durch diesen Fettfilm sollen die Lippen dann glatt und geschmeidig gemacht werden.

Sollen kosmetische oder pharmazeutische Stifte bestimmte Wirkstoffe enthalten, ist denkbar, daß die übrigen Bestandteile mit den Wirkstoffen nicht kompatibel sind. Dies ist besonders häufig der Fall, wenn die Verwendung der kosmetischen Stifte als Sonnenschutzstifte vorgesehen ist, und insbesondere wasserlösliche Lichtschutzfilter in größeren Mengen im

Stift enthalten sein sollen oder wenn zur Herstellung eines Antiakne-Stifts wasserlöslichen Antiakne-Wirkstoffe in dem Fachmann bekannten Mengen eingearbeitet werden sollen.

Aus Gründen der Verträglichkeit ist es stets zu bevorzugen, selbst bei Verwendung an sich unbedenklicher Substanzen, entsprechende Einsatzkonzentrationen solcher Wirkstoffe möglichst niedrig zu halten.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, Zubereitungen zu entwickeln, welche als Grundlage für chemische Lichtschutzfilter, physikalische Lichtschutzfilter, Antiakne-Wirkstoffe, Vitamine geeignet sind, und die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Weiterhin war es also eine Aufgabe der Erfindung, kosmetische Grundlagen zu entwickeln, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

Übliche Grundstoffe des Standes der Technik für stiftförmige Zubereitungen sind beispielsweise flüssige Öle (z.B. Paraffinöle, Ricinusöl, Isopropylmyristat), halbfeste Bestandteile (z.B. Vaseline, Lanolin), feste Bestandteile (z.B. Bienenwachs, Ceresin und Mikrokristalline Wachse bzw. Ozokerit) hochschmelzende Wachse (z.B. Carnaubawachs, Candelillawachs)

Lippenstifte des Standes der Technik mit einem Gehalt an Paraffinen und Bienenwachs sind in "Kosmetik, Entwicklung Herstellung und Anwendung kosmetischer Mittel", S. 105, Herausgeber: W.Umbach, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, 1988, beschrieben.

Der Stand der Technik hat aber eine Reihe von Nachteilen. Dazu zählt die Tatsache, daß wasserlösliche Wirkstoffe häufig nicht gut genug fettlöslich sind, als daß sie in nennenswertem Maße in die kosmetischen Grundlagen einzubauen wären. Andererseits wäre ein gewisser Wassergehalt durchaus erwünscht, um die Kompatibilität des kosmetischen Stiftes mit der menschlichen Haut zu erhöhen. Ferner sind Stifte mit sehr hohen Wasseranteilen nach dem Stand der Technik deshalb nicht machbar, weil das Wasser mit der hydrophoben Öl/Wachs/Emulgator-Matrix nicht kompatibel ist.

Für einen Antiakne-Stift beispielsweise wäre es aber gerade besonders vorteilhaft, wenn der Anteil an fettlöslichen Bestandteilen möglichst niedrig läge.

Die Haut der Lippen besitzt nur eine äußerst dünne Hornschicht. Schweißdrüsen sind auf den Lippen gar nicht, Talgdrüsen nur vereinzelt zu finden. Daher ist die Lippenhaut praktisch frei von Fett und neigt, besonders bei kaltem und trockenem Wetter, zum Austrock-

nen. Dabei können sich kleine Risse in der Haut bilden, und die Empfindlichkeit der Lippen gegenüber chemischen, physikalischen und mikrobiellen Einwirkungen (z.B. Nahrungsmittel, Sonnenlicht, Herpes-Simplex-Viren) steigt.

Dies zu verhindern ist die Aufgabe von Lippenpflegestiften. Diese Produkte enthalten meist zu einem hohen Anteil Wachse und Fettkomponenten, die nach dem Auftragen eine abdeckende Schicht über den Lippen ausbilden.

In die Zubereitungen für Lippenpflegestifte können zusätzlich Wirkstoffe eingearbeitet werden, die der Lippenpflege oder dem Lippenschutz förderlich sind, z.B. Vitamine, Feuchtigkeit spendende Mittel, Lichtschutzmittel, abdeckende Pigmente usw.

Die Lederhaut der Lippen weist gut durchblutete Papillen auf, die bis dicht unter die Lippenoberfläche reichen. Daher sind die Lippen rötlich gefärbt und, je nach Teintfarbe der betreffenden Person, von der übrigen Gesichtshaut mehr oder weniger stark farblich abgesetzt. Ein Stilmittel der dekorativen Kosmetik ist dann auch, die Lippenfarbe durch entsprechende Kosmetika auf den Typ der Person abzustimmen.

Produkte dieser Art sind dekorative Lippenstifte, in welche verschiedenste Farbpigmente eingearbeitet werden können. Auch diese Stifte enthalten zu hohen Anteilen Wachse und Fettkomponenten, die nach dem Auftragen eine abdeckende Lipidschicht über den Lippen ausbilden.

Die Aufgabe dieser Schicht ist jedoch nicht vorderhand, die Lippenhaut vor dem Austrocknen zu schützen. Die Lipidschicht dient hier als auf den Lippen haftende Grundlage für die eingearbeiteten Pigmentstoffe; die Pigmente selbst können aus mancherlei Gründen nicht ohne eine solche Grundlage auf die Lippen aufgetragen werden.

Es ist auch möglich, die Eigenschaften der pflegenden und dekorativen Lippenstifte miteinander zu kombinieren, d.h., in dekorative Lippenstifte pflegende oder schützende Substanzen einzuarbeiten.

Da sowohl pflegende als auch vorwiegend dekorative Lippenstifte des Standes der Technik teilweise gravierende Mängel aufweisen, war eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, diesen Mängeln Abhilfe zu schaffen.

Wegen der hohen Empfindlichkeit des Lippenbereiches, insbesondere gegenüber ultravioletter Strahlung infolge des praktisch völligen Mangels an Pigmenten, empfiehlt sich, zumal bei erhöhter UV-Exposition wie im Hochgebirge, dem Lippenbereich einen Schutz gegen UV-Strahlung in Form von entsprechenden stiftförmigen Lichtschutzzubereitungen zukommen zu lassen. Gerade in stiftförmigen Zubereitungen des Standes der Technik werden oft anorganischen Pigmente als UV-Absorber bzw. UV-Reflektoren zum Schutze des Lippenbereiches vor UV-Strahlen verwendet. Dabei handelt es sich insbesondere um Oxide des Titans, aber auch gelegentlich des Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen.

Ein erheblicher Mangel der Formulierungen des Standes der Technik besteht unter anderem darin, daß es wegen der niedrigen Wassergehalte an sich akzeptabler Emulsionsstifte praktisch unmöglich war, wasserlösliche UV-Filtersubstanzen in solche Formulierungen einzuarbeiten. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war also, Stifte mit ausschließlich wasserlöslichen UV-Filtern oder wasserdispergier-baren Pigmenten (zum Beispiel Titandioxid) zugänglich zu machen beziehungsweise Kombinationen aus wasserlöslichen und fettlöslichen UV-Filtern.

Aus dem DBP 23 35 549 ist ein Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen Stiftes auf der Basis einer W/O-Emulsion bekannt. Nach dieser Lehre wird aus einer Polyhydroxyverbindung und einer nichtionogenen, oberflächenaktiven Verbindung ein Gel hergestellt, dieses mit einer kosmetischen Grundlage vermischt und Wasser in die Mischung emulgiert.

Nach diesem Verfahren sind jedoch keine Stifte herzustellen, die über die gestellten universellen Anforderungen an einen kosmetischen Stift verfügen. Da dieses Verfahren darüberhinaus kein Ein-Schritt-Verfahren darstellt, zeichnet es sich durch weitere Nachteile aus.

Die DE-OS 41 28 748 beschreibt kosmetische Stifte, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Emulsionen darstellen und als wesentliche Bestandteile Bienenwachs, einen oder mehrere Ester aus einer gesättigten Carbonsäure mit 20 - 40 Kohlenstoffatomen und einem gesättigten Alkohol mit 14 - 34 Kohlenstoffatomen, Wasser, sowie gegebenenfalls weitere Lipide und/oder übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Obwohl diese Zubereitungen zwar vorteilhafte Eigenschaften haben, sind doch noch gewisse Nachteile in Kauf zu nehmen.

Die US-PS 4,719,103 beschreibt einen Antitranspirantstift auf der Basis einer W/O-Emulsion, welcher einen hohen Wasseranteil enthalte, welcher sich auszeichnet durch einen Gehalt an flüchtigen Silikonkomponenten, ein festes Alkanol sowie Polyglycerinfettsäureester, beispielsweise Polyglycerylisostearat, als Emulgator. Die US-PS 4,704,271 und die US-PS 4,725,431 beschreiben ähnliche Zubereitungen.

Die GB-OS 2 162 439 beschreibt paraffinhaltige Stifte, welche einen hohen Wasseranteil enthalten sollen, wobei die Emulgatoren aus der Gruppe der Metallsalze gewählt werden.

Es war nach all diesem überraschend und nicht vorhersehbar, daß kosmetische Stifte, insbesondere solche, gewählt aus der Gruppe der Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- (a) eine Fettphase, welche
  - (a1) mindestens eine Ölkomponente
  - (a2) mindestens eine Wachskomponente
  - (a3) gegebenenfalls weitere in der Fettphase lösliche oder dispergierbare Substanzenumfaßt:
- (b) eine Wasserphase, welche
  - (b1) 30 bis 85 Gew.% Wasser bezogen auf das Gesamtgewicht der Stiftfüllgutmasse sowie
  - (b2) gewünschtenfalls in Wasser lösliche oder dispergierbare Substanzen umfaßt,
- (c) gewünschtenfalls einen oder mehrere Wirkstoffe, gewählt aus der für Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte bekannten Wirkstoffe,
- (d) mindestens einen W/O-Emulgator oder ein Gemisch aus mehreren W/o-Emulgatoren,
- (e) eine oder mehrere Stabilisatoren, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Struktur A-B-A', wobei A und A' gleiche oder verschiedene hydrophobe organische Reste darstellen und B eine hydrophile Gruppe bedeutet,
- (f) gewünschtenfalls weitere grenzflächenaktive Substanzen als Coemulgatoren enthalten, ferner gewünschtenfalls weitere Stabilisatoren und weitere übliche kosmetische und/oder pharmazeutische Hilfs-, Wirk- und/oder Zusatzstoffe, enthalten,  
die Nachteile des Standes der Technik beseitigen.

Es war erstaunlich, daß die erfindungsgemäßen Zubereitungen die Einarbeitung hoher Wassermengen, selbst bei Gegenwart nur geringer Mengen an erfindungsgemäß verwendeten Emulgatoren erlaubt. Die Freisetzung insbesondere wasserlöslicher Wirkstoffe ist gegenüber den herkömmlicher Zubereitungen deutlich erhöht. Ein Beispiel ist die Steigerung des Lichtschutzfaktors, welches erfindungsgemäß in geringerer Konzentration besser wirksam ist als die Zubereitungen des Standes der Technik also zum Beispiel im Vergleich zu W/O-Stiften mit niedrigem Wassergehalt oder im Vergleich zu wasserfreien Suspensionstiften.

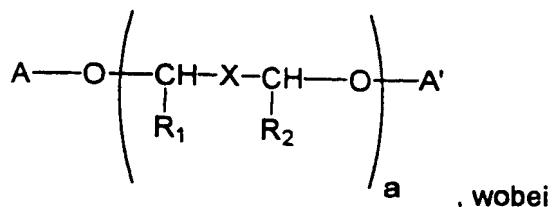
Aber auch die kosmetischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen wasserreichen Stifte erweisen sich gegenüber denen des Standes der Technik deutlich verbessert. Beispielsweise lässt sich selbst ohne weitere Zusätze eine angenehme Kühlwirkung auf der Haut durch bloßes Auftragen erzielen, was sich insbesondere bei der Verwendung als Sonnenschutzstift, Antiaknestift und Lippenstift angenehm bemerkbar macht.

Auch bei der Verwendung als Lippenstift, Befeuchtung der Haut oder Antiaknestift machen sich deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stande der Technik bemerkbar. Es ist beispielsweise zur Herstellung dieser Stifte möglich, wasserdispergierbares Titandioxid einzusetzen.

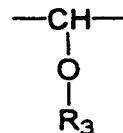
Die Herstellung erfindungsgemäßer Stifte ist dabei sehr einfach, da es sich um ein Ein-Schritt-Verfahren handelt, bei der beispielsweise die Wasserphase zur heißen Fettphase gegeben und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Ferner zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, daß zur Herstellung der erfindungsgemäßen Stifte eine Vielzahl von Emulgatoren beziehungsweise Ölkörpern eingesetzt werden können.

Der erfindungsgemäß verwendete W/O-Emulgator bzw. die W/O-Emulgatoren aus der Substanzgruppe A-B-A' wird oder werden erfindungsgemäß vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Formel



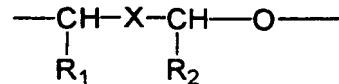
- A und A' gleiche oder verschiedene hydrophobe organische Reste darstellen,
- a eine Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 60, insbesondere 5 bis 40 darstellt,
- X eine Einfachbindung oder die Gruppe



darstellt,

- R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander aus der Gruppe H, Methyl gewählt werden daß aber nicht beide Reste gleichzeitig Methyl darstellen,
- R<sub>3</sub> gewählt wird aus der Gruppe H, sowie der verzweigten und unverzweigten, gesättigten und ungesättigten Alkyl- und Acylreste mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen.

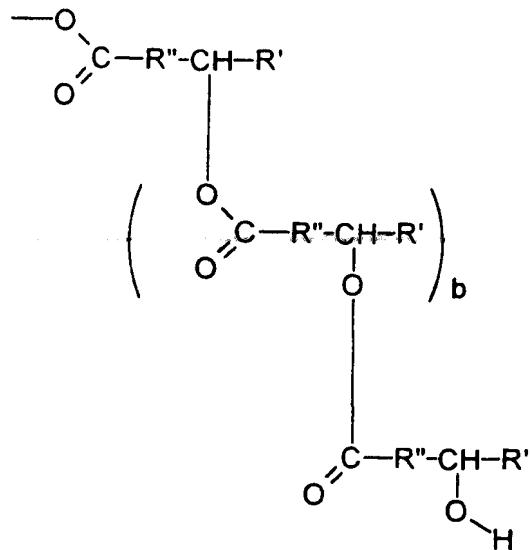
Die Strukturformel ist nicht so zu interpretieren, daß durch den Index a alle in der Klammer repräsentierten Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> bzw R<sub>3</sub> im gesamten Molekül jeweils gleich sein müssen. Vielmehr können diese Reste in jedem der a Fragmente



frei gewählt werden

Die Reste A und A' werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten, gesättigten und ungesättigten Alkyl- und Acylreste und Hydroxyacylreste mit 10 - 30 Kohlenstoffatomen sowie ferner aus der Gruppe der über Esterfunktionen miteinander verbundenen Hydroxyacetylgruppen, nach dem Schema

- 8 -



wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R'' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann.

Beispiele für besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwendende W/O-Emulgatoren des A-B-A'-Typs sind PEG-30-Dipolyhydroxystearat, Decaglycerylheptoleat, Polyglyceryl-3-Diisostearat, PEG-8-Distearat, Diglycerindipolyhydroxystearat.

Erfindungsgemäß können der oder die W/O-Emulgatoren allerdings auch gewählt werden aus der Gruppe Fettalkohole mit 8 - 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Polyglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen mit bis zu 10 Glycerineinheiten, Monoglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Triglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder

- 9 -

unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Polyglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen mit bis zu 10 Glycerineinheiten, Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Sorbitanester von Polyolen, insbesondere des Glycerins, Pentaerythritylester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Methylglucose Ester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Polyglycerin Methylglucose Ester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen.

Es kann erfindungsgemäß von Vorteil sein, daß die vorstehend genannten Typen von W/O-Emulgatoren zusätzlich polyethoxyliert und/oder polypropoxylert sind, oder daß auch andere polyethoxylierte und/oder polypropoxylerte Produkte Verwendung finden, beispielsweise polyethoxyliertes hydrogeniertes oder nichthydrogeniertes Ricinusöl, ethoxyliertes Cholesterin.

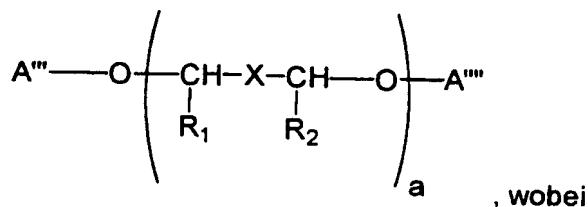
Insbesondere vorteilhafte W/O-Emulgatoren sind Glyceryllanolat, Glycerylmonostearat, Glycerylmonoisostearat, Glycerylmonomyristat, Glycerylmonoleat, Diglycerylmonostearat, Diglycerylmonoisostearat, Diglyceryldiisostearat, Propylenglycolmonostearat, Propylenglycolmonoisostearat, Propylenglycoldiisostearat, Propylenglycolmonocaprylat, Propylenglycolmonolaurat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonocaprylat, Sorbitanmonoisooleat, Saccharosedistearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol, 2-Ethylhexylglycerinether, Selachylalkohol, Chimylalkohol, Polyethylenglycol(2)stearylether (Steareth-2), Glycerylmonolaurat, Glycerylmonocaprinat, Glycerylmonocaprylat, Glycerylsorbitanstearat Polyglyceryl-4 Isostearat, Polyglyceryl-2-sesquiisostearat, PEG-7 hydrogeniertes Castoröl, PEG-40-Sorbitanperisostearat, Isostearylglycerylsuccinat, PEG-5-Cholesterylether.

Der erfindungsgemäß verwendete W/O-Emulgator bzw. die erfindungsgemäß verwendeten W/O-Emulgatoren, welcher oder welche in das Schema A-B-A' passen, liegt bzw. liegen

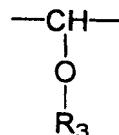
- 10 -

vorteilhaft in Konzentrationen von 0,1 - 25 Gew.-% vor, wobei es allerdings möglich und vorteilhaft ist, den Gehalt an Emulgatoren niedrig zu halten, etwa bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Es ist vorteilhaft, die Gesamtkonzentration der W/O-Emulgatoren, was auch diejenigen Emulgatoren einschließt, die nicht in das Schema A-B-A' passen, nicht größer als etwa 25 - 30 Gew.-% und nicht geringer als etwa 0,1 Gew.-% zu wählen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Stabilisatoren werden erfindungsgemäß vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Formel



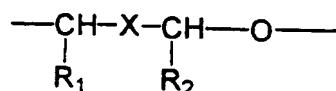
- $\text{A}''$  und  $\text{A}'''$  gleiche oder verschiedene hydrophobe organische Reste darstellen,
- $a$  eine Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 60, darstellt,
- $\text{X}$  eine Einfachbindung oder die Gruppe



darstellt,

- $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander aus der Gruppe H, Methyl gewählt werden daß aber nicht beide Reste gleichzeitig Methyl darstellen,
- $\text{R}_3$  gewählt wird aus der Gruppe H, sowie der verzweigten und unverzweigten, gesättigten und ungesättigten Alkyl- und Acylreste mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen.

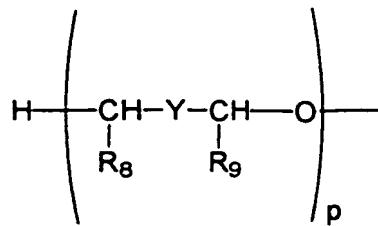
Die Strukturformel ist nicht so zu interpretieren, daß durch den Index  $a$  alle in der Klammer repräsentierten Reste  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  bzw  $\text{R}_3$  im gesamten Molekül jeweils gleich sein müssen. Vielmehr können diese Reste in jedem der  $a$  Fragmente



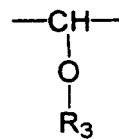
frei gewählt werden.

- 11 -

Die Reste A'' und A''' können gleich oder verschieden sein und werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe

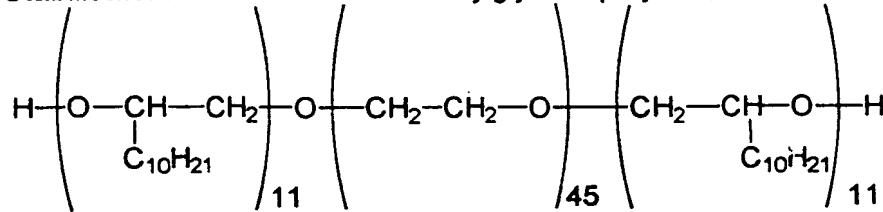


wobei R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sein können und gewählt werden aus der Gruppe der gesättigten und ungesättigten Alkyl- und Acylreste mit 1 - 30 Kohlenstoffatomen, p eine Zahl von 1 - 20 darstellt und Y eine Einfachbindung oder die Gruppe



darstellt, wobei R<sub>3</sub> gewählt wird aus der Gruppe H, sowie der verzweigten und unverzweigten, gesättigten und ungesättigten Alkyl- und Acylreste mit 1 - 30 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugter Stabilisator ist das PEG-45 /Dodecylglycolcopolymer, welches die Struktur



besitzt. Es wird von der Gesellschaft Akzo Nobel Chemicals GmbH unter der Bezeichnung ELFACOS® ST 9 angeboten. Aber auch das entsprechende PEG-22 / Dodecylglycolcopolymer ist vorteilhaft zu verwenden.

Ferner können die Gruppe A'' und A'''unabhängig voneinander auch Alkylreste oder Acylreste darstellen. Besonders vorteilhaft ist auch als Stabilisator das Methoxy-PEG-22-Dodecyl Glycol Copolymer zu verwenden. Es wird von der Gesellschaft Akzo Nobel Chemicals GmbH unter der Bezeichnung ELFACOS® E 200 angeboten.

Der Stabilisator bzw. die Stabilisatoren liegen vorteilhaft in Konzentrationen von 0,01 - 25 Gew.-% vor, wobei es allerdings möglich und vorteilhaft ist, den Gehalt an Stabilisatoren

niedrig zu halten, etwa bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Es ist insbesondere dann vorteilhaft, Stabilisatoren zu wählen, wenn erfindungsgemäße Zubereitungen einen hohen Gehalt an destabilisierenden Substanzen, beispielsweise Lichtschutzfilter enthalten sollen. Ist der Gehalt an destabilisierenden Substanzen gering, kann man auf den Stabilisator verzichten.

Die Ölkomponente oder die Gesamtheit der Ölkomponenten der erfindungsgemäßen wasserhaltigen, kosmetischen Stifte sollen bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit darstellen, die Wachskomponente oder die Gesamtheit der Wachskomponente sollen bei Raumtemperatur einen Festkörper bilden. Es ist von Vorteil, die Ölkomponenten und die Wachskomponenten so aufeinander abzustimmen, daß das Gemisch aus Ölkomponenten und Wachskomponenten ohne restliche Komponenten, also etwa ohne Wasserphase und ohne Emulgator, bei Raumtemperatur einen Festkörper bildet.

Die Ölkomponente oder die Gesamtheit der Ölkomponenten der erfindungsgemäßen wasserhaltigen, kosmetischen Stifte wird bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 1 bis 44 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 1 bis 44 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 1 bis 30 C-Atomen sofern die Ölkomponente oder die Gesamtheit der Ölkomponenten bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit darstellen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyoleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe, der Silkonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter

Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Vorteilhaft wird die Ölphase ferner gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether, Ethylenglycoldioleat, Di-(2-Ethylhexyl)adipat).

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Bevorzugt ist, die Ölkomponenten zu wählen aus der Gruppe der

- Ester aus gesättigten verzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 1 bis 44 C-Atomen und gesättigten unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 1 bis 44 C-Atomen, sofern die Ölkomponente oder die Gesamtheit der Ölkomponenten bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit darstellen,

und/oder der

- Ester aus gesättigten unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 1 bis 44 C-Atomen und gesättigten verzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 1 bis 44 C-Atomen, sofern die Ölkomponente oder die Gesamtheit der Ölkomponenten bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit darstellen.

Besonders bevorzugt ist, die Ölkomponenten zu wählen aus der Gruppe der

- Ester aus gesättigten verzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 14 bis 44 C-Atomen und gesättigten verzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 14 bis 44 C-Atomen, sofern die Ölkomponente oder die Gesamtheit der Ölkomponenten bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit darstellen.

Besonders vorteilhafte Ölkomponenten können aus der Gruppe Isotridecylisononanoat, Isocetylstearat, Isopropylstearat, Isopropylisostearat, Butyloctansäure-2-butyloctanoat, 2-Ethylhexylisostearat (=Octylisostearat) Cetearylisononanoat, C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylbenzoat, C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohollactat, Glyceryltriisostearin, Cyclomethicon, Isohexadecan, gewählt werden.

Die Ölkomponenten können vorteilhaft in einem Gehalt von 0,5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzubereitung vorliegen, bevorzugt sind etwa 1 bis 20 Gew.-%.

Die Wachskomponente oder die Gesamtheit der Wachskomponenten der erfindungsge-mäßen wasserhaltigen, kosmetischen Stifte wird bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkan-carbonsäuren einer Kettenlänge von 1 bis 80 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesät-tigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 1 bis 80 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbon-säuren (z.B. 12-Hydroxystearinsäure) und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 1 bis 80 C-Atomen sofern die Wachskomponente oder die Gesamtheit der Wachskomponenten bei Raumtemperatur einen Festkörper darstellen.

Bevorzugt ist, die Wachskomponenten zu wählen aus der Gruppe der

- Ester aus gesättigten verzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 1 bis 60 C-Atomen und gesättigten unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 1 bis 60 C-Atomen, sofern die Wachskomponente oder die Gesamtheit der Wachskom-pONENTEN bei Raumtemperatur einen Festkörper darstellen,  
und/oder der
- Ester aus gesättigten unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 1 bis 60 C-Atomen und gesättigten verzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 1 bis 60 C-Atomen, sofern die Wachskomponente oder die Gesamtheit der Wachskompo-nENTEN bei Raumtemperatur einen Festkörper darstellen.

Besonders bevorzugt ist, die Wachskomponenten zu wählen aus der Gruppe der

- Ester aus gesättigten verzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 14 bis 44 C-Atomen und gesättigten verzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 14 bis

44 C-Atomen, sofern die Wachskomponente oder die Gesamtheit der Wachskomponenten bei Raumtemperatur einen Festkörper darstellen.

Insbesondere vorteilhaft können die Wachskomponenten aus der Gruppe der C<sub>16-38</sub>-Alkylstearate, der C<sub>10-40</sub>-Alkylstearate, der C<sub>20-40</sub>-Alkylisostearate, der C<sub>20-40</sub>-Dialkyldimerate, der C<sub>18-38</sub>-Alkylhydroxystearoylsteareate, der C<sub>20-40</sub>-Alkylerucate gewählt werden, ferner C<sub>30-50</sub>-Alkylbienenwachs, Cetearylbehenat. Auch Siliconwachse wie beispielsweise Stearyltrimethylsilan/Stearylalkohol sind gegebenenfalls vorteilhaft.

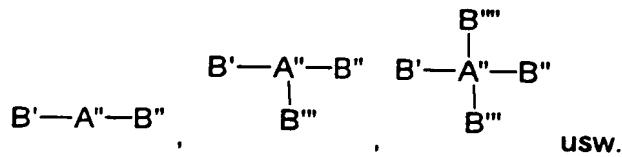
Insbesondere pflanzliche und/oder tierische Wachse oder chemisch modifizierte Derivate davon, insbesondere Carnaubawachs, Candelillawachs, Sonnenblumenwachs, Reiswachse, Fruchtwachse wie Orangenwachs, Zitronenwachs, Grapefruitwachs, Lorbeerwachs (= Bayberrywax) und dergleichen, sind vorteilhaft zu verwenden. Außerdem können diese natürlichen Wachse auch ohne synthetische Wachse allein eingesetzt werden.

Die Wachskomponenten können vorteilhaft in einem Gehalt von 0,5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzubereitung vorliegen, bevorzugt sind etwa 1 bis 20 Gew.-%.

Es ist von Vorteil, das Verhältnis von Öl- und Wachskomponenten zueinander ungefähr aus dem Bereich der Gewichtsverhältnisse zwischen 2 : 1 bis 1 : 2, insbesondere 3 : 2 bis 2 : 3, ganz besonders bevorzugt ca. 1 : 1, einzustellen.

Die Wassermenge kann bis zu etwa 85 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, wobei üblicherweise optimale Wassergehalte im Bereich zwischen 50 und 75 Gew.-% gewählt werden. Gewünschtenfalls kann der Mindestwassergehalt zwar 10 Gew.-% unterschreiten. Es ist aber von größerem Vorteil, erfindungsgemäße Emulsionsstifte mit Gehalt von über 10 Gew.-% Wasser auszustatten insbesondere dann, wenn wasserlösliche oder wasserdispersierbare Wirkstoffe wie UV-Filter und wasserdispersierbare Pigmente in dem Fachmann bekannten Konzentrationen eingesetzt werden sollen.

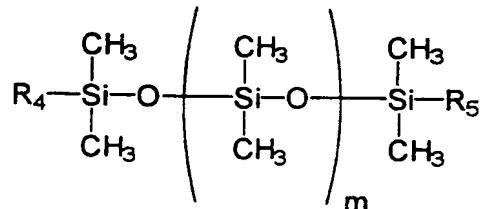
Es ist auch möglich, zusätzliche Substanzen zu verwenden, welche die Konsistenz der erfindungsgemäßen Zubereitungen modifizieren, beispielsweise Verdicker, welche gewählt werden können aus der Gruppe der Substanzen welche mindestens zwei hydrophile Reste tragen, welche über eine hydrophobe Gruppierung miteinander verbunden sind, also den Molekülschemata



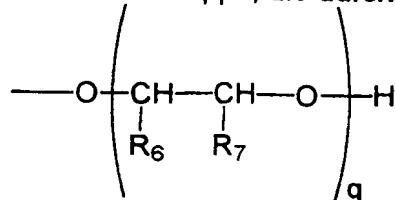
folgen.

Dabei stellen die Reste B mit den verschiedenen Indizes hydrophile Gruppen dar, die Reste A mit den verschiedenen Indizes hydrophobe Gruppen.

Solche Verdicker werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Triblockcopolymere des Typs



wobei m eine Zahl von 10 bis 10000 darstellen kann, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> gleich oder verschieden sein können und gewählt werden aus der Gruppe, die durch die allgemeine Struktur



repräsentiert wird. Dabei können R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander so gewählt werden daß sie H und Methyl, daß aber nicht beide Reste gleichzeitig Methyl darstellen können. q ist eine Zahl von 2 bis 1000, bevorzugt von 10 bis 200.

R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> können auch Polyolreste darstellen (z.B. Glyceryl-, Polyglyceryl-, Sorbityl-, Cellulosereste usw.).

Der Stabilisator bzw. die Stabilisatoren liegen vorteilhaft in Konzentrationen von 0,01 - 25 Gew.-% vor, wobei es allerdings möglich und vorteilhaft ist, den Gehalt an Stabilisatoren niedrig zu halten, etwa bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

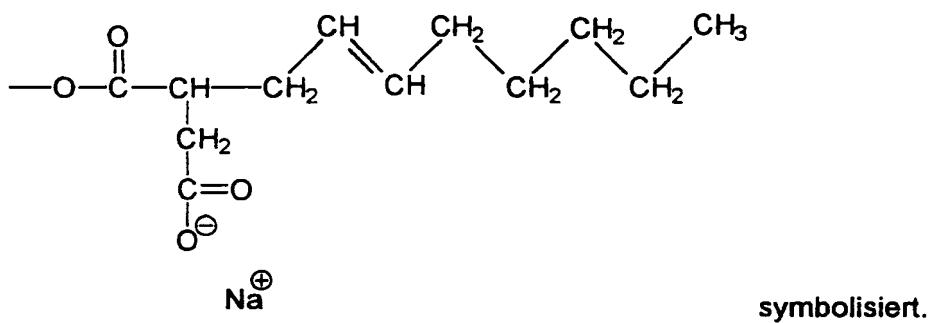
In die erfindungsgemäßen Zubereitungen können vorteilhaft zusätzlich die üblichen Bestandteile kosmetischer Stifte eingearbeitet werden, z.B. Kohlenwasserstoffe, Fette und Öle

für die Grundsubstanz, sowie die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe wie Parfümöl, Konserverungsmittel, Farbpigmente, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren.

Insbesondere dann, wenn die erfindungsgemäßen Zubereitungen sich durch leichte oder erleichterte Abwaschbarkeit von menschlicher Haut auszeichnen sollen, ist es von Vorteil, den Zubereitungen wasserlösliche und/oder mit Wasser quellbare Polymere einzuverleiben, insbesondere mit Alkylgruppen veretherte Cellulose- und/oder Stärkederivate. Besonders vorteilhaft sind  $\beta$ -Glucane, Xanthangummi, Dextrane, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und/oder Hydroxypropylcellulose, Methoxy-PEG-22/Dodecyl-Glycol-Copolymere, Poloxamere.

Vorteilhafte wasserlösliche und/oder mit Wasser quellbare Polymere können auch gewählt werden als mit einem oder mehreren n-Octenylsuccinatresten veresterter hydrophiler Stärke enthalten. Solche Stärkederivate zeichnen sich aus durch eine Struktur

Stärke-X<sub>n</sub>, wobei X den Rest



Erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Stärkederivate tragen offiziell noch keinen INCI-Namen (International Nomenclature Cosmetic Ingredient) dieser müßte die Bezeichnung „Starch Sodium Octenyl Succinate“ tragen. Besonders vorteilhaft sind solche Produkte, welcher unter der Bezeichnung Amiogum®, insbesondere Amiogum®23 von der Gesellschaft Cerestar US verkauft werden.

Es wird bevorzugt, den Gehalt an wasserlöslichen und/oder mit Wasser quellbaren Polymeren im Konzentrationsbereich von 0,01 - 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 - 1,0 Gew.-%, zu wählen.

Es hat sich in erstaunlicher Weise herausgestellt, daß die erfindungsgemäß verwendeten wasserlöslichen und/oder mit Wasser quellbaren Polymere darüberhinaus die Hautfreundlichkeit der erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen erhöhen. Es wird ein angenehmeres Gefühl beim Auftragen der Stiftmasse auf die Haut erzielt.

Die Einarbeitung solcher wasserlöslichen und/oder mit Wasser quellbaren Polymere erfolgt bevorzugt dadurch, daß sie der Wasserphase einverleibt und mit der Wasserphase, besonders bevorzugt nach vollständiger Auflösung bzw. Quellung in die aufgeschmolzene Fettphase der Zubereitungen gegeben werden.

Zusätzlich können Pflegewirkstoffe eingearbeitet werden, welche sich nicht wie bisher auf die fettlöslichen Wirkstoffe beschränken, sondern auch aus der Gruppe der wasserlöslichen Wirkstoffe gewählt werden können, beispielsweise Vitamine und dergleichen mehr.

Günstig sind auch solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zusätzlich mindestens eine UVA-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UVB-Filtersubstanz und/oder mindestens ein anorganisches Pigment.

Es ist aber auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch, beispielsweise zum Schutze der Formulierung selbst, einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden z.B. in Tagescrèmes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel dienen.

Die UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 19 -

- 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher,
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin

Als wasserlösliche Substanzen sind vorteilhaft:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salze, z.B. Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze,
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencampfers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die erfindungsgemäß Verwendung finden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Es kann auch von Vorteil sein, in erfindungsgemäßen Zubereitungen UVA-Filter einzusetzen, die üblicherweise in kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen enthalten sind. Bei solchen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die gleichen Mengen an UVA-Filtersubstanzen verwendet werden, welche für UVB-Filtersubstanzen genannt wurden.

Erfindungsgemäße kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen wasserreichen Stifte sind ferner hervorragende Vehikel für dermatologische Wirkstoffe. Insbesondere eignen sie sich als Träger für gegen Akne wirksame Substanzen. So ist es vorteilhaft, den erfindungsgemäß verwendeten Zubereitungen gegen Akne wirksame Substanzen zuzugeben, beispielsweise gegen *Propionibacterium acnes* wirksame Stoffe (etwa solche, die in DE-OS 42 29 707, DE-OS 43 05 069, DE-OS 43 07 976, DE-OS 43 37 711, DE-OS 43 29 379 beschrieben werden) aber auch andere gegen Akne wirksame Substanzen, beispielsweise all-trans-Retinsäure, 13-cis-Retinsäure und verwandte Stoffe) oder antientzündliche Wirkstoffe, beispielsweise Batylalkohol ( $\alpha$ -Octadecylglycerylether), Selachylalkohol ( $\alpha$ -9-Octadecenylglycerylether), Chimylalkohol ( $\alpha$ -Hexadecylglycerylether) und/oder Bisabolol.

Die Menge der Antiaknemittel (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Vorteilhafte Wirkstoffe sind weiterhin Antioxidantien, insbesondere solche, welche nicht nur die Bestandteile der Formulierung, sondern auch die Haut vor oxidativer Beanspruchung schützen können.

Die Zubereitungen enthalten daher vorteilhaft eines oder mehrere Antioxidantien. Als günstige, aber dennoch fakultativ zu verwendende Antioxidantien können alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden. Es ist dabei vorteilhaft, Antioxidantien als einzige Wirkstoffklasse zu verwenden, etwa dann, wenn eine kosmetische oder dermatologische Anwendung im Vordergrunde steht wie die Bekämpfung der oxidativen Beanspruchung der Haut. Es ist aber auch günstig, die erfindungsgemäßen W/O-Emulsionsstifte mit einem Gehalt an einem oder

mehreren Antioxidantien zu versehen, wenn die Zubereitungen einem anderen Zwecke dienen sollen, z.B. als Desodorantien oder Sonnenschutzmittel.

Besonders vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycerin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioglycerin, Thiosorbitol, Thioglycolsäure, Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl - und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Pentat-, Hexa-, Heptahioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Bili-verdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. gamma-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitate, Mg - Ascorbylphosphate, Ascorbylacetate), Isoascorbinsäure und ihre Derivate, Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin E - acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A - palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Ferulasäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajartsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung können zwar öllösliche oder öl-dispergierbare Antioxidantien eingesetzt werden. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Erfindung gerade dem Einsatz wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Antioxidantien in Stiftformulierungen die Pforten öffnet.

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist es vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Es ist dem Fachmann natürlich bekannt, daß anspruchsvolle kosmetische Zubereitungen zumeist nicht ohne die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe denkbar sind. Darunter zählen beispielsweise Konsistenzgeber, Füllstoffe, Parfum, Farbstoffe, Emulgatoren, zusätzliche Wirkstoffe wie Vitamine oder Proteine, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Insektenrepellentien, Alkohol, Wasser, Salze, antimikrobiell, proteolytisch oder keratolytisch wirksame Substanzen usw.

Erfindungsgemäß können Wirkstoffe auch sehr vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der lipophilen Wirkstoffe, insbesondere aus folgender Gruppe:

Acetylsalicylsäure, Atropin, Azulen, Hydrocortison und dessen Derivaten, z.B. Hydrocortison-17-valerat, Vitamine, z.B. Ascorbinsäure und deren Derivate, Vitamine der B- und D-Reihe, sehr günstig das Vitamin B<sub>1</sub>, das Vitamin B<sub>12</sub> das Vitamin D<sub>1</sub>, aber auch Bisabolol, ungesättigte Fettsäuren, namentlich die essentiellen Fettsäuren (oft auch Vitamin F genannt), insbesondere die γ-Linolensäure, Ölsäure, Eicosapentaënsäure, Docosahexaënsäure und deren Derivate, Chloramphenicol, Coffein, Prostaglandine, Thymol, Campher, Extrakte oder andere Produkte pflanzlicher und tierischer Herkunft, z.B. Nachtkerzenöl, Borretschöl oder Johannisbeerkernöl, Fischöle, Lebertran aber auch Ceramide und ceramidähnliche Verbindungen und so weiter.

Vorteilhaft ist es auch, die Wirkstoffe aus der Gruppe der rückfettenden Substanzen zu wählen, beispielsweise Purcellinöl®, Eucerit® und Neocerit®.

Die erfindungsgemäßen Stifte tragen ferner in vorzüglicher Weise zur Hautglättung bei, insbesondere, wenn sie mit einer oder mehreren Substanzen versehen sind, die die Hautglättung fördern.

Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden. Mutatis mutandis gelten entsprechende Anforderungen an die Formulierung medizinischer Zubereitungen. Die Übergänge zwischen reinen Kosmetika und reinen Pharmaka sind dabei fließend. Als pharmazeutische Wirkstoffe sind erfindungsgemäß grundsätzlich alle Wirkstoffklassen geeignet, wobei lipophile Wirkstoffe bevorzugt sind. Beispiele sind: Antihistaminika, Antiphlogistika, Antibiotika, Antimykotika, die Durchblutung fördernde Wirkstoffe, Keratolytika, Hormone, Steroide, Vitamine usw.

Alle Mengenangaben, Prozentangaben oder Teile beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht, insbesondere auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen oder der jeweiligen Mischungen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie einzuschränken.

Beispiel 1Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil

	Gew.-%
Polyglyceryl-3-diisostearat	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Natronlauge	0,200
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

Beispiel 2Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0,900
Polyglyceryl-3-diisostearat	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Methylbenzylidencampher	4,000
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

- 25 -

### Beispiel 3

#### Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0,900
Polyglyceryl-3-diisostearat	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Titandioxid	2.000
Natronlauge	0.200
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

### Beispiel 4

#### Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0,900
Polyglyceryl-3-diisostearat	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Methylbenzylidencampher	4,000
Titandioxid* und Propylenglycol	2.000
Natronlauge	0.200
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Wasser	ad 100,000

\* Wasserdispersierbares Titandioxid: Tioveil AQ+10%Propylenglycol von Tioxide Specialities

**Beispiel 5****Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0,900
2-Ethylhexylglycerinether	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Methylbenzylidencampher	4,000
Titandioxid* und Propylenglycol	2,000
Natronlauge	0,200
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

\* Wasserdispersierbares Titandioxid: Tioveil AQ+10%Propylenglycol von Tioxide Specialities

**Beispiel 7****Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0,900
Sorbitanisostearat	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Natronlauge	0,200
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

Beispiel 8Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0.900
Pentaerythritylisostearat	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Natronlauge	0,200
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

Beispiel 9Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0.900
PEG- 7 hydrogeniertes Ricinusöl	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Natronlauge	0,200
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 10****Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0.900
Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearat	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Natronlauge	0,200
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 11****Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0,900
PEG-40 Sorbitanperisostearat	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Natronlauge	0,200
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

- 29 -

### Beispiel 12

#### Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0,900
Isostearyl Diglycerin Succinat	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Natronlauge	0,200
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

### Beispiel 13

#### Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0,900
Glycerinisostearat	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Natronlauge	0,200
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

- 30 -

**Beispiel 14****Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0,900
Cetylalkohol	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Natronlauge	0,200
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 15****Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0,900
Propylenglycoldiisostearat	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Natronlauge	0,200
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 16****Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0,900
Isostearylglycerinether	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Natronlauge	0,200
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 17****Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
PEG-45/ Dodecyl Glycol Copolymer	0,900
Glycerin Sorbitan Isostearat	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Natronlauge	0,200
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	15,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 18****Antiaknestift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
Polyglyceryl-3 Diisostearat	1,600
Glycerylcaprate	1,000
Caprylic/Capric Triglyceride	4,000
Octyldodecanol	4,000
Dicaprylylether	4,000
Cetearylbehenat	6,000
Salicylsäure	1,000
Octacosanylstearat	6,000
Glycerin	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 19****Antiaknestift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
Polyglyceryl-3 Diisostearat	1,600
Glycerylcaprat	1,000
Caprylic/Capric Triglyceride	4,000
Octyldodecanol	4,000
Dicaprylylether	4,000
Cetearylbehenat	6,000
Salicylsäure	1,000
Octacosanylstearat	6,000
Glycerin	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 20****Antiaknestift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
Polyglyceryl-3 Diisostearat	1,600
Azelainsäure	2.000
Caprylic/Capric Triglyceride	4,000
Octyldodecanol	4,000
Dicaprylylether	4,000
Cetearylbehenat	6,000
Octacosanylstearat	6,000
Glycerin	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 21****Antiaknestift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
Polyglyceryl-3 Diisostearat	1.600
Wollwachssäure	2.000
Caprylic/Capric Triglyceride	4,000
Octyldodecanol	4,000
Dicaprylylether	4,000
Cetearyl Behenat	6,000
Octacosanylstearat	6,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 22****Antiaknestift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
Polyglyceryl-3 Diisostearat	1,600
Azelainsäure	2,000
Caprylic/Capric Triglyceride	4,000
Octyldodecanol	4,000
Dicaprylylether	4,000
Cetearylbehenat	6,000
Octacosanylstearat	6,000
Glycerin	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 23****Antiaknestift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
Polyglyceryl-3 Diisostearat	1,600
Azelainsäure	2,000
Caprylic/Capric Triglyceride	4,000
Octyldodecanol	4,000
Dicaprylylether	4,000
Cetearylbehenat	6,000
Octacosanylstearat	6,000
Glycerin	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 24****Antiaknestift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
Polyglyceryl-3 Diisostearat	1,600
Benzoylperoxid	2,000
Caprylic/Capric Triglyceride	4,000
Octyldodecanol	4,000
Dicaprylylether	4,000
Cetearylbehenat	6,000
Octacosanylstearat	6,000
Glycerin	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 25****Lippenstift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
Polyglyceryl-3 Diisostearat	1,600
Eisenoxid	2,000
Caprylic/Capric Triglyceride	4,000
Octyldodecanol	4,000
Dicaprylylether	4,000
Cetearylbehenat	6,000
Titandioxid	2,000
Octacosanylstearat	6,000
Glycerin	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 26****Lippenstift mit hohem Wasseranteil**

	Gew.-%
Polyglyceryl-3 Diisostearat	1,600
Cholesterylalkohol	2,000
Caprylic/Capric Triglyceride	4,000
Octyldodecanol	4,000
Dicaprylylether	4,000
Cetearylbehenat	6,000
Titandioxid	2,000
Octacosanylstearat	6,000
Glycerin	2,000
Wasser	ad 100,000

**Beispiel 27****Sonnenschutzstift mit hohem Wasseranteil**

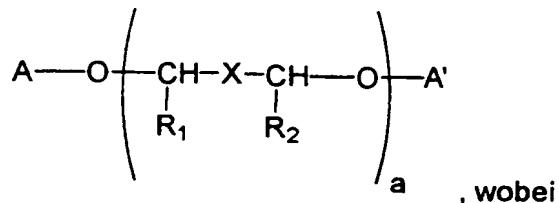
	Gew.-%
Polyglyceryl-3-diisostearat	1,800
Caprylic/Capric Triglyceride	5,000
Octyldodecanol	5,000
Dicaprylylether	5,000
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,000
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,000
Natronlauge	0,200
Titandioxid	2,000
C <sub>20-40</sub> -Alkylstearat	13,000
Orangenwachs	2,000
Glycerin	2,000
Na <sub>3</sub> HEDTA	2,000
Wasser	ad 100,000

Patentansprüche

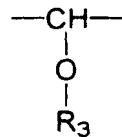
1. Kosmetische Stifte, insbesondere gewählt aus der Gruppe Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte dadurch gekennzeichnet, daß sie

- (a) eine Fettphase, welche
  - (a1) mindestens eine Ölkomponente
  - (a2) mindestens eine Wachskomponente
  - (a3) gegebenenfalls weitere in der Fettphase lösliche oder dispergierbare Substanzen
 umfaßt:
- (b) eine Wasserphase, welche
  - (b1) 30 bis 85 Gew.% Wasser bezogen auf das Gesamtgewicht der Stiftfüllgutmasse sowie
  - (b2) gewünschtenfalls in Wasser lösliche oder dispergierbare Substanzen
 umfaßt
- (c) gewünschtenfalls einen oder mehrere Wirkstoffe, gewählt aus der für Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte bekannten Wirkstoffe,
- (d) einen W/O-Emulgator oder ein Gemisch aus mehreren W/O-Emulgatoren, gewählt aus der Gruppe der grenzflächenaktiven Substanzen der allgemeinen Struktur A-B-A', wobei A und A' gleiche oder verschiedene hydrophobe organische Reste darstellen und B eine hydrophile Gruppe bedeutet,
- (e) gewünschtenfalls weitere grenzflächenaktive Substanzen als Co-Emulgatoren enthalten, ferner gewünschtenfalls Stabilisatoren und weitere übliche kosmetische und/oder pharmazeutische Hilfs-, Wirk- und/oder Zusatzstoffe.

2. Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der W/O-Emulgator oder die W/O-Emulgatoren gewählt werden aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Formel



- A und A' gleiche oder verschiedene hydrophobe organische Reste darstellen,
- a eine Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 60, insbesondere 5 bis 40 darstellt,
- X eine Einfachbindung oder die Gruppe



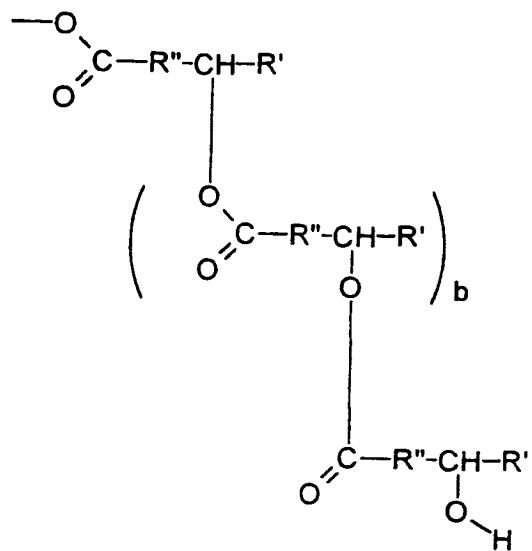
darstellt,

- $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander so gewählt werden H, Methyl, daß aber nicht beide Reste gleichzeitig Methyl darstellen,
- $\text{R}_3$  gewählt wird aus der Gruppe H, sowie der verzweigten und unverzweigten, gesättigten und ungesättigten Alkyl- und Acylreste mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen, oder daß der oder die W/O-Emulgatoren gewählt werden aus der Gruppe der Fettalkohole mit 8 - 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Polyglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen mit bis zu 10 Glycerineinheiten, Monoglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Triglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Polyglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen mit bis zu 10 Glycerineinheiten, Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Sorbitanester von Polyolen, insbesondere des Glycerins, Pentaerythritylester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Methylglucose Ester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Polyglycerin Methylglucose Ester gesättigter und/oder un-

gesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 - 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen

oder daß die vorstehend genannten Typen von W/O-Emulgatoren zusätzlich in der Weise polyethoxyiert und/oder polypropoxylert sind, daß sie ethoxylierte und/oder propoxylerte W/O-Emulgatoren darstellen.

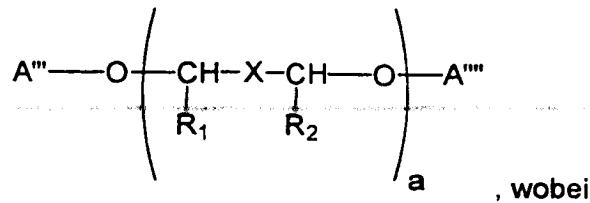
3. Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der W/O-Emulgator oder die W/O-Emulgatoren so gewählt werden, daß die Reste A und A' werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten, gesättigten und ungesättigten Alkyl- und Acylreste und Hydroxyacylreste mit 10 - 30 Kohlenstoffatomen sowie ferner aus der Gruppe der über Esterfunktionen miteinander verbundenen Hydroxyacylgruppen, nach dem Schema



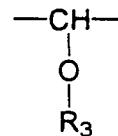
wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R'' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann.

4. Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die W/O-Emulgatoren gewählt werden aus der Gruppe PEG-30 Dipolyhydroxystearat, Decaglycerylheptaoleat, Polyglyceryl-3-Diisostearat, PEG-8 Distearat, Diglycerin Dipolyhydroxystearat.

5. Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Stabilisatoren gewählt wird aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Formel

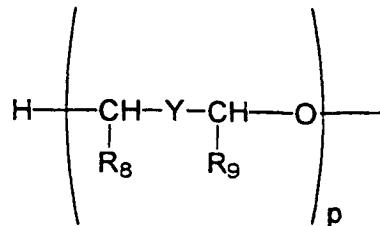


- A'' und A''' gleiche oder verschiedene hydrophobe organische Reste darstellen,
- a eine Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 60, darstellt,
- X eine Einfachbindung oder die Gruppe



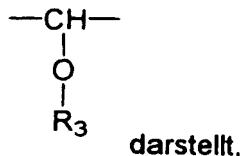
darstellt,

- R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander aus der Gruppe H, Methyl gewählt werden, daß aber nicht beide Reste gleichzeitig Methyl darstellen,
- R<sub>3</sub> gewählt wird aus der Gruppe H, sowie der verzweigten und unverzweigten, gesättigten und ungesättigten Alkyl- und Acylreste mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen,
- wobei die Reste A'' und A''' können gleich oder verschieden sein und gewählt werden aus der Gruppe



- wobei R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sein können und gewählt werden aus der Gruppe der gesättigten und ungesättigten Alkyl- und Acylreste mit 1 - 30 Kohlenstoffatomen, p eine Zahl von 1 - 20 darstellt und Y eine Einfachbindung oder die Gruppe

- 41 -



darstellt,

- wobei R<sub>3</sub> gewählt wird aus der Gruppe H, sowie der verzweigten und unverzweigten, gesättigten und ungesättigten Alkyl- und Acylreste mit 1 - 30 Kohlenstoffatomen.

Ferner können die Gruppe A''' und A'''' unabhängig voneinander auch Alkylreste oder Acylreste darstellen.

6. Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator das PEG-45 /Dodecylglycolcopolymer und/oder das PEG-22 / Dodecylglycolcopolymer und/oder das Methoxy PEG-22/Dodecyl Glycol Copolymer verwendet werden.

7. Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölkomponente oder die Gesamtheit der Ölkomponenten der erfindungsgemäßen wasserreichen Stifte gewählt wird aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 14 bis 44 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 14 bis 44 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen sofern die Ölkomponente oder die Gesamtheit der Ölkomponenten bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit darstellen.

8. Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölkomponente oder die Gesamtheit der Ölkomponenten der erfindungsgemäßen wasserreichen Stifte gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe, der cyclischen oder linearen Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der synthetischen oder natürlichen Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen,

9. Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wachskomponente oder die Gesamtheit der Wachskom-

ponenten der erfindungsgemäßen W/O-Emulsionsstifte gewählt wird aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkan-carbonsäuren einer Kettenlänge von 1 bis 80 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 1 bis 80 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 1 bis 80 C-Atomen sofern die Wachskomponente oder die Gesamtheit der Wachskomponenten bei Raumtemperatur einen Festkörper darstellen.

10. Lippenstifte, Antiaknestifte, Sonnenschutzstifte und Lidschattenstifte nach Anspruch 1, durch einen zusätzlichen Gehalt an einem oder mehreren wasserlöslichen und/oder mit Wasser quellbaren Polymeren gekennzeichnet, insbesondere mit Alkylgruppen veretherte Cellulose- und/oder Stärkederivate, bevorzugt  $\beta$ -Glucane, Xanthangummi, Dextrane, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und/oder Hydroxypropylcellulose, Methoxy-PEG-22/ Dodecyl-Glycol-Copolymere, Poloxamere, mit einem oder mehreren n-Octenylsuccinatresten veresterter hydrophiler Stärke.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 97/02401

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 A61K7/027 A61K7/48

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 23 35 549 A (SHISEIDO CO LTD) 13 February 1975 cited in the application see page 3, line 27-29; claims; examples 6, 7, 10 ----	1, 2, 7-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 075 (C-050), 27 June 1979 & JP 54 049337 A (KANEBO LTD), 18 April 1979, see abstract ----	1, 2, 7-9
X	EP 0 522 624 A (UNILEVER N.V.) 13 January 1993 see page 6, line 40-52; claims 1, 8-11, 14 ----	1, 2, 7-10 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

2 March 1998

Date of mailing of the international search report

18/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Orviz Diaz, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 97/02401

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 725 431 A (J.C. HOURIHAN) 16 February 1988 cited in the application see claims; examples ---	1-10
Y	WO 93 04658 A (BEIERSDORF AG) 18 March 1993 see claims 1,5 & DE 41 28 748 A cited in the application ---	1-10
Y	G. PROSERPIO: "Stabilisation des émulsions" PARFUMS COSMET. AROMES, no. 39, 1981, pages 71-75, XP002057440 see the whole document ---	1-10
Y	W.E. ADAM: "Neue Polyalkylenglykol-Copolymere für die Kosmetik" SEIFEN ÖLE FETTE WACHSE, vol. 110, no. 15, 1984, pages 427-431, XP002057441 see the whole document ---	1-10
Y	D. BOUTET: "Nouveaux glycols copolymères utilisés en cosmétique" PARFUMS COSMET. AROMES, no. 54, 1983, pages 49-53, XP002057442 see the whole document -----	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
onal Application No  
PCT/DE 97/02401

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 2335549 A	13-02-75	NONE		
EP 522624 A	13-01-93	AU 1938092 A		11-03-93
		AU 3662295 A		04-01-96
		CA 2072805 A		03-01-93
		JP 5186313 A		27-07-93
		NZ 243359 A		27-04-94
		ZA 9204927 A		03-01-94
US 4725431 A	16-02-88	NONE		
WO 9304658 A	18-03-93	DE 4128748 A		04-03-93
		AT 135194 T		15-03-96
		AU 2376792 A		05-04-93
		DE 59205711 D		18-04-96
		EP 0600931 A		15-06-94
		ES 2085027 T		16-05-96
		JP 6510291 T		17-11-94
		MX 9204770 A		01-03-93
		PT 100818 A		29-10-93
		US 5538718 A		23-07-96

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02401

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 A61K7/027 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräststoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräststoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 23 35 549 A (SHISEIDO CO LTD) 13.Februar 1975 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 27-29; Ansprüche; Beispiele 6,7,10 ---	1,2,7-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 075 (C-050), 27.Juni 1979 & JP 54 049337 A (KANEBO LTD), 18.April 1979, siehe Zusammenfassung ---	1,2,7-9
X	EP 0 522 624 A (UNILEVER N.V.) 13.Januar 1993 siehe Seite 6, Zeile 40-52; Ansprüche 1,8-11,14 ---	1,2,7-10
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:  
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist  
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist  
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden  
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist  
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rechercheberichts
2.März 1998	18/03/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Orviz Diaz, P

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02401

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	US 4 725 431 A (J.C. HOURIHAN) 16.Februar 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-10
Y	WO 93 04658 A (BEIERSDORF AG) 18.März 1993 siehe Ansprüche 1,5 & DE 41 28 748 A in der Anmeldung erwähnt ---	1-10
Y	G. PROSERPIO: "Stabilisation des émulsions" PARFUMS COSMET. AROMES, Nr. 39, 1981, Seiten 71-75, XP002057440 siehe das ganze Dokument ---	1-10
Y	W.E. ADAM: "Neue Polyalkylenglykol-Copolymere für die Kosmetik" SEIFEN ÖLE FETTE WACHSE, Bd. 110, Nr. 15, 1984, Seiten 427-431, XP002057441 siehe das ganze Dokument ---	1-10
Y	D. BOUTET: "Nouveaux glycols copolymères utilisés en cosmétique" PARFUMS COSMET. AROMES, Nr. 54, 1983, Seiten 49-53, XP002057442 siehe das ganze Dokument -----	1-10

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02401

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2335549 A	13-02-75	KEINE		
EP 522624 A	13-01-93	AU 1938092 A		11-03-93
		AU 3662295 A		04-01-96
		CA 2072805 A		03-01-93
		JP 5186313 A		27-07-93
		NZ 243359 A		27-04-94
		ZA 9204927 A		03-01-94
US 4725431 A	16-02-88	KEINE		
WO 9304658 A	18-03-93	DE 4128748 A		04-03-93
		AT 135194 T		15-03-96
		AU 2376792 A		05-04-93
		DE 59205711 D		18-04-96
		EP 0600931 A		15-06-94
		ES 2085027 T		16-05-96
		JP 6510291 T		17-11-94
		MX 9204770 A		01-03-93
		PT 100818 A		29-10-93
		US 5538718 A		23-07-96